

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

(11) Publication number : **60-253112**

(43) Date of publication of application : **13.12.1985**

(51) Int.Cl. **H01B 13/00**
C08J 7/06
C23C 18/08 //
B32B 9/00
C09C 3/06
C09D 7/12
H01B 5/14 A

(21) Application number : **59-108611**

(71) Applicant : **SHOKUBAIKASEI KOGYO**

(22) Date of filing : **30.05.1984**

(72) Inventor : **SATO GORO**
KOMATSU MICHIO
KOYANAGI TSUGUO
TANAKA HIROKAZU

(54) The manufacturing process of the plate-like conductivity material of optical permeability

Claim 1

The acidic solution which sulfate of tin or indium or the chloride, and sulfate or the chloride of DOPANTO metal dissolved By adding ammonia or organic amine, while being gradually dropped at the acid dispersion liquid of a detailed plate-like substance by a light transmittance state, and adjusting pH of the mixed-solution in the range of 0.5?5.5 By hydrolyzing at least two sorts of above mentioned sulfate or the above mentioned chloride After dissociating from carrier fluid, washing the plate-like substance which covered the surface of the above-mentioned plate-like substance with metal hydroxide, and was covered with metal hydroxide and drying this plate-like substance on mild conditions subsequently, it is oxidizing atmosphere when tin is used for a main metal. It is a manufacturing process of the plate-like conductivity material of the light transmittance state which consists of calcinating in inactive gas atmosphere when indium is used for a main metal.

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A)

昭60-253112

⑫ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和60年(1985)12月13日

H 01 B 13/00
C 08 J 7/06
C 23 C 18/08
B 32 B 9/00
C 09 C 3/06
C 09 D 7/12
H 01 B 5/14

7037-5E

7446-4F

7011-4K

2121-4F

7102-4J

2102-4J

A-7227-5E

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 光透過性の平板状導電性素材の製造法

⑮ 特 願 昭59-108611

⑯ 出 願 昭59(1984)5月30日

⑰ 発 明 者 佐 藤 護 郎 北九州市若松区大字頓田2530
⑱ 発 明 者 小 松 通 郎 福岡県遠賀郡遠賀町別府字木垂4031-1
⑲ 発 明 者 小 柳 嗣 雄 北九州市八幡西区春日台1-14-12
⑳ 発 明 者 田 中 博 和 北九州市八幡西区本城3506-3 大庭ハイツ院地302号
㉑ 出 願 人 触媒化成工業株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番2号
㉒ 代 理 人 弁理士 月 村 茂 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

光透過性の平板状導電性素材の製造法

2. 特許請求の範囲

1. 銅又はインジウムの硫酸塩又は塩化物と、ドーパント金属の硫酸塩又は塩化物が溶解した酸性溶液を、光透過性で微細な平板状物質の酸性分散液に徐々に滴下すると共にアンモニア又は有機アミンを加え、混合液のpHを0.5～5.5の範囲に調節することにより、前記した少なくとも2種の硫酸塩又は塩化物を加水分解することにより、前記の平板状物質の表面を金属水酸化物で被覆し、金属水酸化物で被覆された平板状物質を分散液から分離して洗浄し、次いでこの平板状物質を真空な条件下で乾燥した後、主たる金属に銅を用いた場合は酸化性雰囲気、主たる金属にインジウムを用いた場合は不活性ガス雰囲気中で焼成することからなる光透過性の平板状導電性素材の製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は光透過性で導電性を有する微細な平板状物質の製造法に関し、さらに詳しくは透明な合成樹脂フィルムないしは塗料に配合してそのフィルムないしは塗膜に良好な導電性を付与することができ、しかもフィルムないしは塗膜自体の透明性を実質的に損うことのない微細な平板状素材の製造法に係る。

無機粉末の表面に導電処理を施して導電性粉末を製造する方法は公知であつて、例えば特開昭56-114215号～114218号の各公報には、通電感熱紙や静電記録紙などの導電層に用いる素材を得る目的で、酸化チタンなどの金属酸化物粉末を加熱水中に分散させ、これに塩化銅のアルコール溶液又は塩化銅と塩化アンチモンのアルコール溶液を添加することにより、金属酸化物粉末の表面に塩化銅又は少量のアンチモンを含有する酸化物からなる被覆層を形成させて導電性粉末を製造する方法が教示されている。しかしながら、上記の方法で得られる導電

特開昭60-253112(2)

性粉末は、その核が白色の金属酸化物であるため不透明であつて、これを透明な合成樹脂などに配合した場合には、フィルム of 透明性を維持できない欠点がある。一方、透明でしかも導電性を有する粉末としては、酸化銅にアンチモンをドーブさせたものが知られている。しかし、この粉末は平均粒径が $0.1 \mu\text{m}$ と極めて微細であるため、樹脂に均一分散させることが難しいばかりでなく、樹脂への分散に際しミクロバイドに空気を抱き込んで分散するため、樹脂の透明性を低下させる不都合がある。

本発明は光透過性を有する比較的微細な平板状物質の表面に導電性被覆を施すことによつて、合成樹脂や塗料への均一分散が容易であるうえ、フィルムや塗膜の透明性を実質的に損うことなく、しかもこれらに良好な導電性を付与できる素材を製造せんとするものである。

すなわち、本発明は光透過性で導電性を有する平板状素材の製造方法を提供するものであつて、その方法は銅又はインジウムの硫酸塩又は

塩化物と、ドーバント金属の硫酸塩又は塩化物が溶解した酸性溶液を、光透過性で微細な平板状物質の酸性分散液に徐々に滴下すると共にアンモニア又は有機アミンを加え、混合液の pH を $0.5 \sim 5.5$ の範囲に調節することにより、前記した少なくとも 2 種の硫酸塩又は塩化物を加水分解することにより、前記の平板状物質の表面を金属水酸化物で被覆し、金属水酸化物で被覆された平板状物質を分散媒から分離して洗浄し、次いでこの平板状物質を湿潤な条件で乾燥した後、主たる金属に銅を用いた場合は酸性雰囲気中で、主たる金属にインジウムを用いた場合は不活性ガス雰囲気中で焼成することからなる。

本発明に於て、銅又はインジウムの硫酸塩又は塩化物とドーバント金属の硫酸塩又は塩化物を溶解した酸性溶液（以下、(A)液という）は、濃硫酸に所望金属の硫酸塩を溶解するか、濃硫酸に所望金属の塩化物を溶解する方法で調製される。ドーバント金属としてはアンチモン、チルル、インジウム、錫の 1 種もしくは 2 種以上

が使用可能であるが、主たる金属にインジウムを使用した場合は、ドーバント金属としてインジウムを使用することはない。また主たる金属に銅を用いた場合はドーバント金属として銅を使用することはない。

本発明の方法によつて平板状物質の表面に形成される導電性被覆は、一般に

(i) $0.1 \sim 30 \text{ wt}\%$ のアンチモンがドーブした酸化銅、

(ii) $0.1 \sim 15 \text{ wt}\%$ のアンチモンと $0.01 \sim 5 \text{ wt}\%$ のチルルがドーブした酸化銅、

(iii) $0.1 \sim 20 \text{ wt}\%$ の錫がドーブした酸化インジウム

のいずれかで構成される。従つて (A) 液を調製するに際しては、(i) ~ (iii) で示される酸化物が得られるような量で、主たる金属とドーバント金属の各化合物を濃硫酸又は濃塩酸に溶解させ、金属化合物濃度を $1 \sim 60 \text{ wt}\%$ 、好ましくは $10 \sim 30 \text{ wt}\%$ の範囲に調整することを可とする。

一方、光透過性で微細な平板状物質の酸性分

散液（以下、(B)液という）は、希硫酸又は希塩酸に光透過性で微細な平板状物質を分散させるか、水に光透過性の微細な平板状物質を分散させた後、硫酸又は塩酸を添加することで調製される。ここで「微細な平板状物質」とは長径が $1 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲にあり、長径対短径の比が $1 \sim 30$ の範囲で、短径対厚さの比が 2 以上であるものを言う。この種の平板状物質は一般に $1 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積を有している。念のため付言すれば、平板状物質の寸法は、本発明に係る素材の用途に応じて適宜選択することを可とし、例えば本発明の素材を塗料に配合して塗膜の厚さを 10μ 以下とする場合には、平板状物質の厚さを 1μ 以下、好ましくは 0.5μ 以下とし、長径を $1 \sim 50 \mu$ 好ましくは 30μ 以下とするのが適当であり、膜厚 10μ 以上とする場合には、厚さ 10μ 以下、長径 $1 \sim 100 \mu$ 、望ましくは $20 \sim 70 \mu$ の平板状物質を使用することが好ましい。また、本発明の素材をプラスチックに配合してフィルムとする場合に

は、そのフィルムの膜厚が10μ以下であれば、平板状物質の厚さを1μ以下、長径を10μ以下、短径は0.5~10μとし、膜厚が10μ以上であれば、平板状物質の厚さをフィルム膜厚の1/10以下とすべきである。

上記した微細な平板状物質はまた、それ自身光透過性でなければならない。ここで「光透過性の平板状物質」とは、平板状物質10wt%、流動パラフィン（日本薬局方）90wt%の混合物を、塗膜の厚さ60μで厚さ3mmの石英ガラスに塗布した場合に於て、波長600nmの光の透過率が60%以上であるような平板状物質を言う。本発明の平板状物質は光透過性である限り、その材質を問わない。しかし、その屈折率は1.5~2.5の範囲にあることが好ましい。従つて、本発明で使用可能な平板状物質の具体例としては、雲母（白雲母、絹雲母など）、カオリナイト、ガラス片などを例示することができる。

（B）液に於ける平板状物質の濃度は、一般に分

特開昭60-253112(3)

散媒100重量部当り0.4~20重量部の範囲に調整され、当該分散液のpHは通常0.5~5.5の範囲に調整される。

本発明の方法によれば、（B）液に前述した（A）液を徐々に滴下すると共に、アンモニア又は有機アミンを添加して混合液のpHを0.5~5.5の範囲内に調整し、これによつて（A）液中の金属化合物、すなわち、主たる金属の硫酸塩又は塩化物と、ドーパント金属の硫酸塩又は塩化物が加水分解される。既述した通り、（A）液は、金属化合物が硫酸塩である場合には濃硫酸を使用し、塩化物である場合には濃塩酸を使用して調製される。従つて、（B）液に滴下される（A）液が、濃硫酸で調製されている場合には、（B）液は硫酸酸性であることを可とし、濃塩酸で調製されている場合には、塩酸酸性であることを可とする。

本発明の方法では上記の加水分解反応で生成される金属水酸化物を、平板状物質の表面上に均一に析出させることが好ましい。そしてこれを実現するためには、（A）液中の金属化合物の種

類に応じて加水分解時のpH条件を0.5~5.5の範囲で選択することが好ましい。ちなみに、本発明者らが得た知見によれば、（A）液中の主たる金属の化合物が銅の硫酸塩又は塩化物である場合は、加水分解時の最適pH条件が1~3.5の範囲にあり、インジウムの硫酸塩又は塩化物である場合は、最適pH条件が4~5.5の範囲にある。なお、加水分解時の温度は20~80℃の範囲で任意に選択することができるが、加水分解速度を考慮すると、反応温度は40~80℃であることが好ましく、特に塩化物を加水分解するに際しては40~60℃の温度を、硫酸塩を加水分解するに際しては60~80℃の温度を採用するのが実用的である。

加水分解で生成される金属水酸化物を平板状物質の表面に均一に析出させるためには、（B）液に対する（A）液の滴下速度も重要である。滴下速度が速すぎると、金属水酸化物の結晶核が（B）液中に多量発生し、均一で緻密な金属水酸化物の被覆層を、平板状物質上に形成できないからで

ある。従つて、本発明では徐々に（A）液を（B）液に滴下することを要件とするが、本発明者らが行なつた実験結果によれば、（B）液中に分散している平板状物質の全表面積を $X\text{m}^2$ とし、加水分解反応で1時間当り生成される金属水酸化物の量を $Y\text{g}$ とした場合、（B）液に対する（A）液の滴下速度は Y/X の値が0.002以下になるよう調整することが好ましい。しかし、余りに滴下速度を遅くすることは、被覆層の形成に長時間を要することになるので、実用的には Y/X の値を0.0043以上とすべきである。

この点についてさらに詳述すると、（A）液が主たる金属として銅を含有し、（B）液のpHが0.5~2.0である場合には、両液の温度を20~50℃に保持し、（A）液の滴下速度 Y/X を0.0043~0.02（g-金属水酸化物/ $\text{m}^2\cdot\text{hr}$ ）とすることが好ましく、（A）液が主たる金属として銅を含有し、（B）液のpHが2.0~3.5である場合は、両液の温度を50~80℃に保持し、（A）液の滴下速度 Y/X を0.02~0.062（g-金属水酸化物/

$\text{m}^2 \cdot \text{hr}$)とすることが好ましい。また、(A)液が主たる金属としてインジウムを含有し、(B)液のpHが2~3.5である場合には、両液の温度を20~40℃に保持し、(A)液の滴下速度 Y/X を0.0043~0.01(g -金属水酸化物/ $\text{m}^2 \cdot \text{hr}$)とすることが好ましく、(A)液が主たる金属としてインジウムを含有し、(B)液のpHが3.5~5.5の場合は、両液の温度を40~50℃に保持し、(A)液の滴下速度 Y/X を0.01~0.052(g -金属水酸化物/ $\text{m}^2 \cdot \text{hr}$)とすることが好ましい。

金属水酸化物で被覆された平板状物質は、分散媒から分離され、洗浄、乾燥後、酸化性雰囲気又は不活性ガス雰囲気中で焼成されるが、これによつて、金属水酸化物の被覆層は、既述した(1)~(4)の何れかで示される導電性物質の被覆層に転化する。しかし、焼成後の被覆層の厚さが70Å未満であると、本発明の方法で得られる素材に所期の導電性を付与することができず、1200Åを超えた場合は素材の光透過性が損われるので、本発明の方法では焼成後の被覆層の

特開昭60-253112(4)

厚さが70~1200Å、好ましくは200~1000Åの範囲になるよう、金属水酸化物を平板状物質上に析出させることを可とする。

ちなみに、加水分解によつて生成される金属水酸化物は、本発明の方法によれば、大部分が平板状物質上に析出するので、(B)液中に分散している平板状物質の量に応じて、(B)液に対する(A)液の添加量を調節し、加水分解によつて生成される金属水酸化物の量を、平板状物質の表面積1 m^2 当たり0.009~0.15gの範囲とすれば、焼成後の被覆層の厚さを70~1200Åの範囲内におさめることができる。

金属水酸化物によつて所定の厚さに被覆された平板状物質は、前述した通り、分散媒から分離され、典型的には水洗後、乾燥されるが、この乾燥は被覆層に収縮亀裂が発生しないような緩和な条件で実施される。被覆層に亀裂が発生すると、最終的に得られる素材の導電性が低下してしまうからである。一般に、温度110℃、関係湿度5%の空気が流通する乾燥器内に於て

0.18 $\text{kg H}_2\text{O/hr} \cdot \text{kg}$ (無水材料)以下の減率乾燥速度で乾燥を行なえば、亀裂発生を防止することができる。

金属水酸化物の被覆層を有する平板状物質は、次いで酸化性雰囲気下又は不活性ガス雰囲気下、300~850℃の温度で0.5~4時間程度焼成される。焼成時の温度及び時間は平板状物質の種類によつて選択され、平板状物質の耐熱温度以下の温度が採用されることはもちろんである。この焼成によつて金属水酸化物は金属酸化物に転化し、さらにドーパント金属の酸化物が主たる金属の酸化物にドーピングするので、平板状物質の表面に前述した(1)~(4)の何れかで示される導電性物質の被覆層を形成させることができる。

こうして得られる本発明の素材は、当該素材10wt%、流動パラフィン(日本薬局方)90wt%の混合物を、塗膜の厚さ60 μ で厚さ3mmの石英ガラスに塗布した場合に於て、波長500nmの光の透過率が50%以上であるという光学的特性を有すると共に、体積固有抵抗率が

200 $\Omega \cdot \text{cm}$ 以下であるという電気的特性を有している。これに加えて、本発明で得られる素材は合成樹脂や塗料に均一に分散させることも容易である。従つて、本発明の方法で製造される光透過性で導電性の平板状粉末は、透明な合成樹脂フィルムや塗膜に導電性を付与するためのフィラーとして極めて有用である。

実施例1

予め煮沸処理した長径10~30 μm 、短径1~30 μm 、厚さ0.1~0.3 μm 、比表面積7 m^2/g のインド産白雲母80gを水1500ccに分散させ、この分散液に希塩酸を加えてpH1.6の雲母分散液を調製した。一方、塩化錫($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)9.3gと塩化アンチモン(SbCl_3)9.4gを濃塩酸350ccに溶解させて塩化物溶液を調製した。

この塩化物溶液を前記の雲母分散液に10時間かけて徐々に滴下すると共に、アンモニア水を加えて混合液のpHを1.6に常時維持し、混合液の温度も常時50℃に保持して塩化物の加

水分解を行なつた。

塩化物溶液の滴下終了後、固体物質を分散媒から分離して水洗し、しかる後温度110℃、関係湿度5%の空気が流通する乾燥器内で、固体物質を12時間乾燥した。次いでこの固体物質を酸化性雰囲気中650℃で2時間焼成し、本発明の平板状素材を得た。この素材は10.8wt%のアンチモンがドーブした酸化錫からなる厚さ700Åの導電性物質にて、雲母が被覆された状態にあり、その体積固有抵抗率は10Ω・cmであつた。また、この素材10wt%と流動パラフィン(日本薬局方)90wt%との混合物を、厚さ3mmの石英ガラスに塗膜の厚さ60μmで塗布し、その石英ガラスの光透過率を波長600nmの光で測定したところ、63%であつた。

実施例2

実施例1の白雲母に代えて、0.5%水酸化ナトリウム水溶液で処理した長さ40μm、短径10~40μm、厚さ3μm、比表面積1m²/g

塩化物溶液の滴下終了後、固体物質を分散媒から分離して水洗し、しかる後温度110℃、関係湿度5%の空気が流通する乾燥器内で、固体物質を12時間乾燥した。次いでこの固体物質を酸化性雰囲気中650℃で2時間焼成し、本発明の平板状素材を得た。この素材は8.5wt%のアンチモンと0.3%のテルルがドーブした酸化錫からなる厚さ約700Åの導電性物質にて雲母が被覆された状態にあり、このものの体積固有抵抗率は5Ω・cmであつた。また、実施例1と同一の測定方法による光透過率は65%であつた。

実施例4

実施例1で用いた白雲母100gを水1500ccに分散させ、これに希塩酸を加えてpH4.5の雲母分散液を得た。また、塩化インジウム(InCl₃)16.1gと塩化錫(SnCl₄・5H₂O)16.3gを濃塩酸500ccに溶解させて塩化物溶液を得た。

この塩化物溶液を前記の雲母分散液に15時

特開昭60-253112(5)

のガラス薄片を使用し、塩化物溶液の滴下所要時間を70時間に変更した以外は実施例1と全く同じ方法で本発明の素材を得た。

この素材の被覆層の厚さは約700Åであり、体積固有抵抗率は20Ω・cmであつた。また、この素材を用いて実施例1と同様な方法により石英ガラスの光透過率を測定したところ、その値は61%であつた。

実施例5

実施例1で用いた白雲母80gを水1500ccに分散させ、希塩酸を加えてpH1.3の雲母分散液を得た。また、塩化錫(SnCl₄・5H₂O)9g、塩化アンチモン(SbCl₃)7.2g及び塩化テルル(TeCl₄)0.3gを濃塩酸350ccに溶解させて塩化物溶液を得た。

この塩化物溶液を前記の雲母分散液に10時間かけて徐々に滴下すると共に、アンモニア水を加えて混合液のpHを1.3に常時維持し、混合液の温度も常時50℃に保持して塩化物の加水分解を行なつた。

間かけて徐々に滴下すると共に、アンモニア水を加えて混合液のpHを4.5に常時維持し、混合液の温度も常時50℃に保持して塩化物の加水分解を行なつた。

塩化物溶液の滴下終了後、固体物質を分散媒から分離して水洗し、しかる後温度110℃、関係湿度5%の空気が流通する乾燥器内で、固体物質を12時間乾燥した。次いでこの固体物質を不活性ガス雰囲気中650℃で2時間焼成し、本発明の平板状素材を得た。この素材は5.1wt%の錫がドーブした酸化インジウムからなる厚さ約650Åの導電性物質にて、雲母が被覆された状態にあり、このものの体積固有抵抗率は0.5Ω・cmであつた。また、実施例と同一の測定法による光透過率は68%であつた。

実施例5

実施例1で用いた白雲母80gを水1500ccに分散させ、これに希塩酸を加えてpH2.7の雲母分散液を調製した。また、硫酸錫(SnSO₄)5.7gと硫酸アンチモン(Sb₂(SO₄)₃)1.1g

特開昭60-253112(6)

を濃硫酸300gに溶解させて硫酸塩溶液を得た。

この硫酸塩溶液を前記の酵母分散液に10時間かけて徐々に滴下すると共に、アンモニア水を加えて混合液のpHを2.7に常時維持し、混合液の温度も常時60〜70℃に保持して硫酸塩の加水分解を行なつた。

硫酸塩溶液の滴下終了後、固体物質を分散媒から分離して水洗し、しかる後温度110℃、湿度5%の空気が流通する乾燥器内で、固体物質を12時間乾燥した。次いでこの固体物質を酸化雰囲気中650℃で2時間焼成し、本発明の平板状素材を得た。この素材は10.8wt%のアンチモンがドーピングした酸化銅からなる厚さ約700μの導電性物質にし、酵母が被覆された状態にあり、その体積固有抵抗率は20Ω・cmであつた。また、実施例1と同一の測定法による光透過率は62%であつた。

特許出願人 一般化学工業株式会社

代理人 弁護士 月 村 茂三郎 1名